

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277444

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

C08F 30/04

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 2002-085662

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.03.2002

(72)Inventor : KAMATANI ATSUSHI

OKADA SHINJIRO

TAKIGUCHI TAKAO

TSUBOYAMA AKIRA

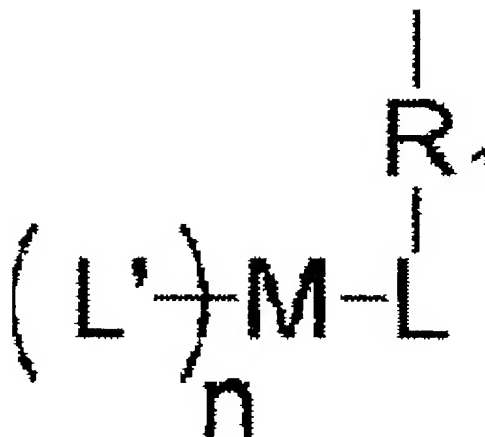
IGAWA SATOSHI

(54) POLYMER AND ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer in which metal complexes are bound to the main chain through substituents for holding prescribed distances, respectively.

SOLUTION: This polymer having partial structures represented by the general formula (1). The polymer can be synthesized in a high yield, and enables the introduction of a desired metal complex to the polymer only in a prescribed amount. Thereby, the polymer enables a white luminescent material or a luminescent material having a prescribed color.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-277444

(P2003-277444A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト(参考)

C 0 8 F 30/04

C 0 8 F 30/04

3 K 0 0 7

C 0 9 K 11/06

6 8 0

C 0 9 K 11/06

6 8 0

4 J 1 0 0

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願2002-85662(P2002-85662)

(22)出願日

平成14年3月26日(2002.3.26)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 鎌谷 淳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 岡田 伸二郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

最終頁に続く

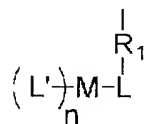
(54)【発明の名称】 高分子化合物及び電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 高分子主鎖に対して、金属錯体を所定の間隔をあけるための置換基を介して結合させた高分子化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)に記載の部分構造を持つ高分子化合物を提供する。これによって高分子化合物の合成収率が上がり、また所望の金属錯体を所定の量だけ導入することが可能になる。よって白色発光材料や発光色を所定の色に合わせることを可能とした。

【外1】

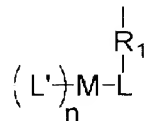


一般式(1)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖と側鎖からなる高分子化合物であって、前記側鎖が下記一般式（1）で示される部分構造を有することを特徴とする高分子化合物。

## 【外1】

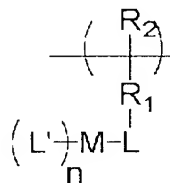


## 一般式（1）

〔R1は炭素原子数2から15の直鎖状または分岐状のアルキレン基（該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—、—C≡C—で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基（該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル、又はアルキレン基（該アルキル又はアルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—、—C≡C—で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。）MはIr、Pt、RhまたはPdの金属原子である。L、L'（L≠L'）は金属に配位可能な配位子である。nは1または2である。〕

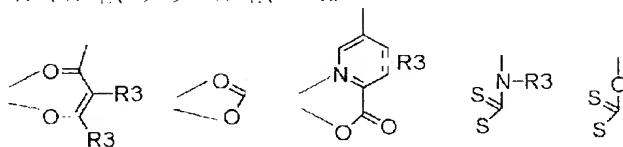
【請求項2】 下記一般式（2）で示される部分構造を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

## 【外2】



## 一般式（2）

〔R2は水素または、置換されていてもよい直鎖または分岐したアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、\*40



## 一般式（4）

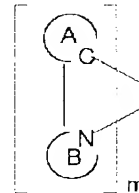
〔R3は水素または直鎖状または分岐状のアルキル基又はアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基を示す。〕

【請求項5】 下記一般式（5）に示される部分構造を

\* アラルキル基または芳香族基を示す。

【請求項3】 前記一般式（1）の部分構造L'が下記一般式（3）に示される部分構造であることを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

## 【外3】



## 一般式（3）

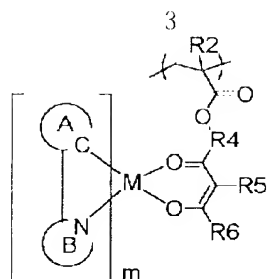
〔NとCは、窒素および炭素原子であり、Aはそれぞれ炭素原子を介して金属原子Mに結合した置換基を有していてもよい環状基であり、Bはそれぞれ窒素原子を介して金属原子Mに結合した置換基を有していてもよい基である（該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—、—C≡C—で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基（該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—、—C≡C—で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。）を示す。〕。AとBは共有結合または炭素原子を1つ介在させて結合している。mは1または2である。〕

【請求項4】 前記一般式（1）の部分構造L'が下記一般式（4）に示される部分構造のいずれか1つであることを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

## 【外4】

有することを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

## 【外5】

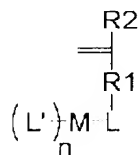


## 一般式 (5)

[MはIr、Pt、RhまたはPdの金属原子であり、mは1または2である。R2は水素原子またはメチル基である。R4は炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）である。R5は水素または炭素原子数1から15の直鎖状または分岐状のアルキル基又はアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基である。R6は水素または炭素原子数1から6の直鎖状または分岐状のアルキル基又はアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基を示す。]

【請求項6】 前記高分子化合物の少なくとも1種のモノマー構造が、下記一般式(6)に示すモノマー構造であることを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。

【外6】



## 一般式 (6)

【請求項7】 前記高分子化合物が、複数のモノマー構造から構成された単一の高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

【請求項8】 一般式(5)の高分子化合物において、前記R1が炭素原子数2から11の直鎖状または分岐状のアルキル基またはアルキレン基を少なくとも1つ含む置換基、または芳香族置換基から形成されていることを特徴とする請求項5に記載の高分子化合物。

【請求項9】 一般式(5)の高分子化合物において、前記R5が水素原子またはメチル基から形成されていることを特徴とする請求項5に記載の高分子化合物。

【請求項10】 一般式(5)の高分子化合物において、前記R6がメチル基、エチル基または1-ブチル基から形成されていることを特徴とする請求項5に記載の高分子化合物。

【請求項11】 一般式(5)の高分子化合物において、R4が炭素原子数2から10の直鎖状または分岐状

10 【請求項14】 基板上に設けられた一対の電極間に、少なくとも一種の有機化合物を含む発光層を備える電界発光素子であって、前記有機化合物が請求項1に記載の高分子化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする電界発光素子。

【請求項15】 基板上に設けられた一対の電極間に、少なくとも一種の有機化合物を含む発光層を備える電界発光素子であって、前記有機化合物が請求項5に記載の高分子化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする電界発光素子。

20 【請求項16】 基板上に設けられた一対の電極間に、少なくとも一種の有機化合物を含む発光層を備える電界発光素子であって、前記有機化合物が請求項7に記載の高分子化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される電界発光素子に関する。特に発光材料に高分子化合物を用いたもので、さらに詳しくは、金属結合を含む高分子化合物を発光材料としてもちいることで安定した効率の高い発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子の中でも発光材料に有機物を用いたものは、有機エレクトロルミネッセンス素子または有機EL素子と呼ばれている。有機EL素子は、近年無機EL素子に比べて大面積化が容易であることや、各種新材料の開発によって所望の発色が得られることや、また低電圧で駆動可能であるなどの利点により、さらに高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めて、デバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

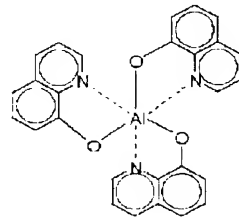
【0003】以下説明の中で用いる各材料の略称と構造は以下の通りである。

Alq3：アルミキノリノール錯体

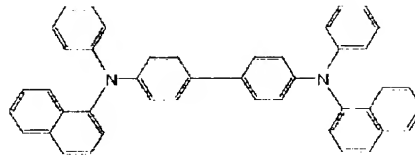
α-NPD：N4、N4'-dinaphthalen-1-yl-N4、N4'-diphenyl-biphenyl-4、4'-diamine

CBP：4、4'-N、N'-dicarbazole-biphenyl

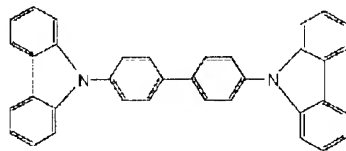
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline \*体  
PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体 【化1】  
Ir(ppy)<sub>3</sub>: イリジウム-フェニルピリミジン錯 \*



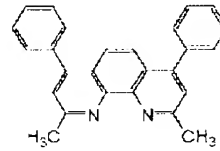
Alq3



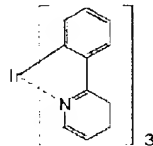
α-NPD



CBP



BCP

Ir(ppy)<sub>3</sub>

【0005】現在有機EL素子用の発光輝度を上げるために、新規な発光材料の開発が求められている。従来の蛍光発光材料に加えて、現在原理的に高発光効率が期待できる燐光発光材料が特に注目されている。

【0006】さらには電界を印加すると発光する金属錯体などを高分子材料中に結合させた発光物質の提案もなされている。

【0007】本発明は、発光物質に金属錯体を含む高分子化合物を用いることを特徴にしているが、似たような材料として、下記文献で紹介された高分子発光材料がある。

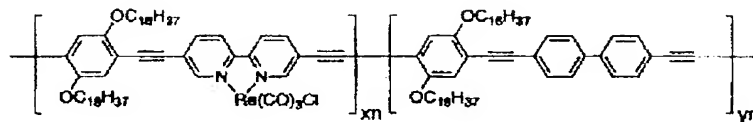
※

※文献: Photophysics of metal-organic  $\pi$ -conjugated polymers, K. D. Ley 他, Coordination Chemistry Reviews 171 (1998), page 287-307。

【0008】これによると、下式化合物を用いてフォトルミネッセンスを測定しており、また有機EL素子への応用も示唆している。

【0009】

【外7】



P0 : x = 0, y = 1.0  
P10 : x = 0.1, y = 0.9

P25 : x = 0.25, y = 0.75  
P50 : x = 0.5, y = 0.5

【0010】現在主流の低分子型有機EL素子にあっては、真空蒸着で発光材料を基板上に形成している。しかし仮にこのような高分子化合物が得られれば、製造方法が塗布方法に拠ることも可能になり、大幅なコストダウンが期待できる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし上記化合物につ

いては本発明者らの経験上、上記Re錯体中に含まれるC=O結合が不安定で、化合物としての安定性に欠けると思われる。その他高分子化合物主鎖にも三重結合を有し、光安定性に欠けるものと思われる。

【0012】また3rd International Conference on Electro-luminescence of Molecular materials and Related Phenomena (September 5th-8th, 2001)における0-17

の発表によると、側鎖にフェニルピリジン基を側鎖に有した高分子化合物を合成した後、金属錯体を付加し、側鎖に金属錯体を有する高分子化合物の合成を行っている例がある。しかしこの手法では錯体を付加させる割合（これを導入率と呼ぶ）のコントロールが難しい上、何種類かの金属錯体を高分子中に導入することが困難なため、目的に応じた高分子の作製が困難であると思われる。

【0013】そこで本発明の課題は、再現性の良い方法で上記高分子化合物を提供することにある。また発光性の金属錯体を高分子化合物中に任意の構造で付加し、所定の構造を得て発光効率を高め、また所定の発光色を得ること課題としている。

【0014】また上記発光材料の合成収率が低いために、それを高める方法を提供することである。

【0015】

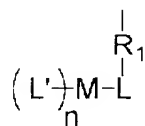
【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために本発明では、発光性の金属錯体を高分子化合物に付加させるに当たって、ある長さを持った置換基（便宜上ここではスペーサーと呼ぶ）を介して高分子化合物の主鎖に結合させる方法を用いた。

【0016】まずスペーサーを有するモノマーを合成し、縮合反応により高分子化を容易にすることによって、合成収率を上げることを狙った。

【0017】本発明は、主鎖と側鎖からなる高分子化合物であって、前記側鎖が下記一般式（1）で示される部分構造を有することを特徴とする新規高分子化合物である。

【0018】

【外 8】

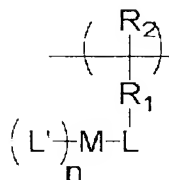


【0019】一般式（1）

詳述すると本発明は、下記一般式（2）で示される部分構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の高分子化合物である。

【0020】

【外 9】



【0021】一般式（2）

また本発明は、基板上に設けられた一対の電極間に、少なくとも一種の有機化合物を含む発光層を備える電界発光素子であって、前記有機化合物が前記の高分子化合物

の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする電界発光素子である。

【0022】本発明者らは、燐光発光性金属錯体をスペーサーを用いて高分子化合物中に適宜濃度で固定する事で、励起多量体の形成を抑制し、高効率発光が実現できることを見出した。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の高分子化合物は、分子内に高分子主鎖を構成する原子と上記スペーサーを介して直接結合をもつ金属錯体を有し、さらに燐光発光をするものである。その最低励起状態は、3 重項状態の MLC T\* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態と  $\pi-\pi^*$  励起状態が存在すると考えられる。

【0024】以下本願で用いる燐光発光に関する物性は以下の方法で測定したものである。

【0025】（1）燐光と蛍光の判定方法

燐光の判定方法は、酸素失括するかどうかで判定した。化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液に光照射して、フォトルミネッセンスを比較すると燐光発光性物質の場合、酸素置換した溶液は化合物に由来する発光がほとんど見られなくなるのに対し、窒素置換した溶液はフォトルミネッセンスが確認できることで区別できる。以下本発明の化合物については、特別の断りがない時は全てこの方法で燐光であることを確認している。

【0026】（2）ここで本発明で用いた燐光発光収率の求め方は、次式で与えられる。

$$\phi(\text{sample}) / \phi(\text{st}) = \{ \text{Sem}(\text{sample}) / \text{Iabs}(\text{sample}) \} / \{ \text{Sem}(\text{st}) / \text{Iabs}(\text{st}) \}$$

$\phi(\text{sample})$  : 試料の発光収率

$\phi(\text{st})$  : 標準試料の発光収率

$\text{Iabs}(\text{st})$  : 標準試料の励起する波長での吸収係数

$\text{Sem}(\text{st})$  : 同じ波長で励起した時の標準試料の発光スペクトル面積強度

$\text{Iabs}(\text{sample})$  : 目的化合物の励起する波長での吸収係数

$\text{Sem}(\text{sample})$  : 同じ波長で励起した時の目的化合物の発光スペクトル面積強度

ここで言う燐光発光収率は  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の  $\phi$  を標準の 1 とした相対評価で示している。

【0027】（3）燐光寿命の測定方法は以下の通りである。

【0028】まず化合物をクロロホルムに溶かし、石英基板上に約  $0.1 \mu\text{m}$  の厚みでスピコートした。これを浜松ホトニクス社製の発光寿命測定装置を用い、室温で励起波長  $337 \text{ nm}$  の窒素レーザー光をパルス照射した。励起パルスが終わった後の発光強度の減衰時間を測定した。

【0029】初期の発光強度を  $I_0$  したとき、 $t$  秒後の

発光強度  $I$  は、発光寿命  $\tau$  を用いて以下の式で定義される。

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

本発明に用いた高分子化合物の燐光発光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、また燐光寿命は0.1から100  $\mu$ secと燐光物質の中では短寿命であった。

【0030】この燐光寿命が余り長いと、エネルギー飽和状態が起きるために、発光効率が著しく低下し、発光素子には用いられない。また発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなると、エネルギー失括を伴う各種競争反応が起こり、発光効率を低下させてしまう要因となる。特に発光物質の存在量が高密度になった時、発光輝度が低下すると言う問題があった。これは濃度消光と呼ばれる現象で、励起状態にある発光材料の分子から隣接する他の分子に励起エネルギーを渡して、失括するというモデルが考えられている。よってその隣接分子の数が多くなるほど失括しやすいことになり、発光物質の存在量が多いにもかかわらず、素子の発光輝度が上がらないという現象である。

【0031】本発明の特徴は、燐光発光物質をスペーサーを用いて錯体の形で高分子化合物中に一定割合で固定化することにより、前述した濃度消光を減少させ、安定した発光が期待でき、燐光発光収率を高くし、さらに燐光寿命が比較的短い特性をもつ有機EL素子用の新規発光材料である。

【0032】また、この材料は金属錯体部位の構造によっても様々な発光波長を有するために、構造の異なった金属錯体部位を高分子化合物中に組み込むことにより、それらから得られる数種の発光スペクトルが合わさり、広い発光波長を持つ材料となることが期待できる。

【0033】以下本発明の高分子化合物の特徴を順に説明する。

【0034】本発明の高分子化合物のR<sup>2</sup>の例としては、基本的に本発明の高分子化合物の限定用件とはならないが、重合反応のし易さから、水素又はメチル基、シアノ基、メチルエステル基が挙げられる。

【0035】また金属錯体部分の配位子L'の例としては、下記の「化2」に示すフェニルピリジン、チエニルピリジン、フェニルイソキノリン、アセチルアセトン、ピコリン酸及びこれら骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びピリジン骨格を有する誘導体などがある。

【0036】スペーサーと結合している側の配位子Lとしては、「化3」に示す化合物もしくはその誘導体などがある。また、この際、配位子に置換基を導入することによって配位子同士の距離が離れ、より濃度消光を抑制することが可能である。また、何種類かの燐光発光性材料を同一分子内に担持した単一の高分子化合物、または燐光発光部を有する複数の高分子化合物を混合もしくは分散させて用いることもできる。その際に発光波長の長い発光部位から発光波長の短い発光部位に励起エネルギーが移動することによるエネルギー失括を抑制するために、配位子LまたはL'に立体障害作用や電気的反発作用などを有するアルキル基やフッ素基といった置換基を持たせることも効果的である。

【0037】ここで、配位子とは金属錯体と結合している原子と共役しうる原子を含有する原子団でスペーサー部位は配位子部分と共役をしていなく、尚かつ重合時に主鎖に含まれる原子団以外の金属錯体側の原子団を示す。

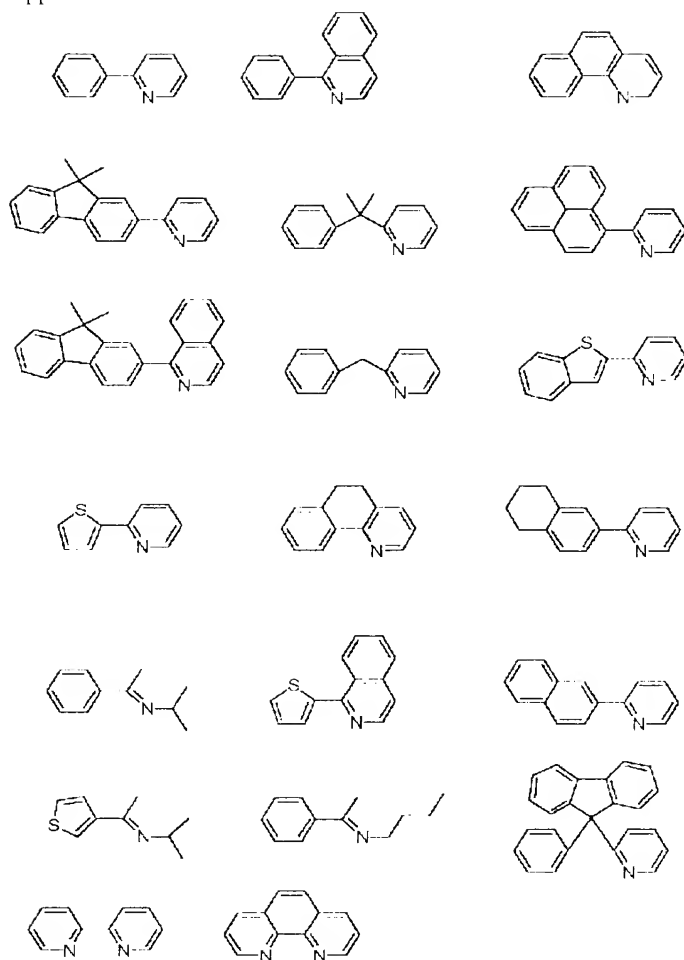
【0038】スペーサー部分に用いられるR<sup>2</sup>の例としては、「化4」に示すような構造が挙げられる。

【0039】

【化2】

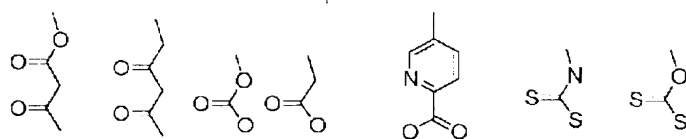
11

12



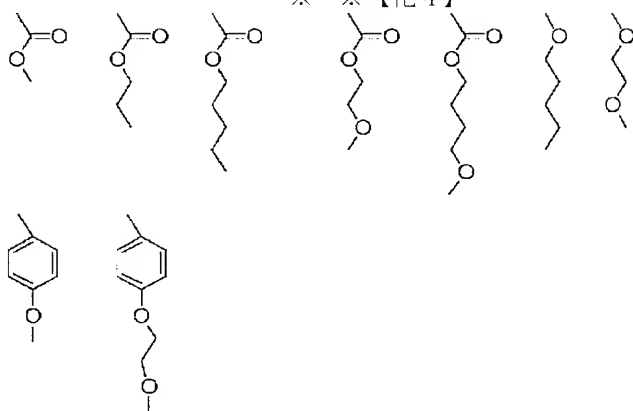
【0040】ここで各々の水素原子はF、CF<sub>3</sub>、OC \* 【0041】  
F<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、アルキル基またはアルケニル基に置き 30 【化3】  
換わってもよい。 \*

\*



【0 0 4 2】

※ ※ 【化4】

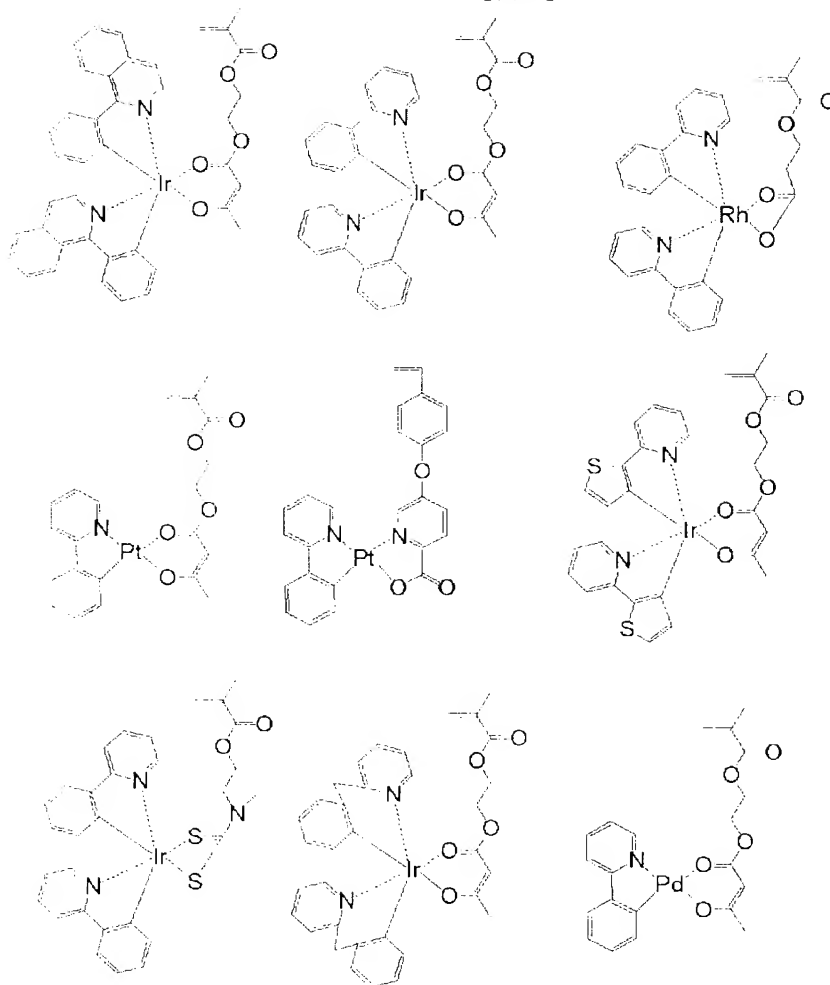


【0043】またこれらの配位子を用いて金属錯体にしたモノマーの一例を下記に示す。



【0044】

\* \* 【化5】



【0045】ここで上記各々の水素原子はF、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、アルキル基またはアルケニル基に置き換わってもよい。

【0046】また、本発明で用いた金属錯体に変えて、  
 ・他の配位子を有する金属錯体を用いた高分子化合物や、  
 ・複数の配位子を有する単一の高分子化合物を用いる  
 ・他の有機物と混合した混合物を発光材料として用いる事も可能である。

【0047】また本発明の高分子化合物を、通常移動層として用いる高分子化合物などと、複数混合して用いることも可能であり、これによって、広い発光波長を持つ発光素子を作製したり、あるいはより発光効率の高い素子の作成を可能にすることを可能にする。

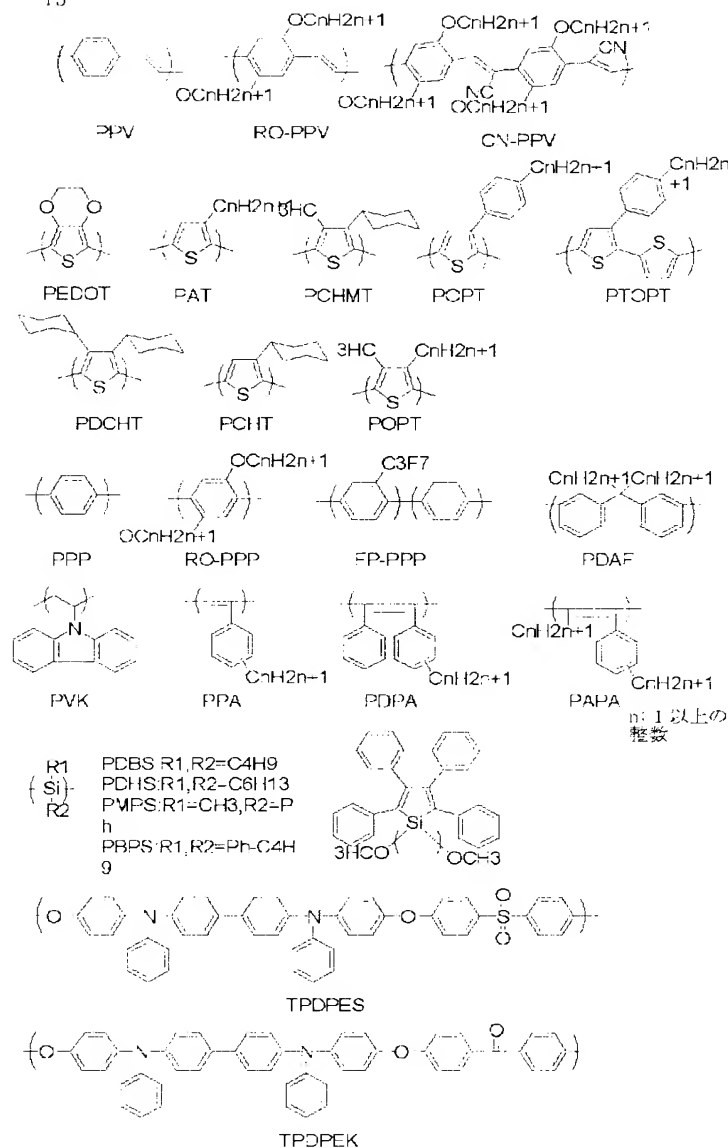
【0048】またこのように異なる構造の化合物を混合

して用いると、素子作成時に組成物中の結晶析出を防止するなど、成膜性を良くする事にも寄与できる。

【0049】このような高分子材料の例としては下記の化6に示すようなPPV(ポリパラフェニレンビニレン)、およびその誘導体であるRO-PPV、CN-PPV、DMOS-PPV、MEH-PPV、PAT(ポリチオフェン)及びその誘導体である、PEDOT、PCMT、POPT、PTOPT、PDCHT、PCHT、PPP及びその誘導体である、RO-PPP、FP-PPP、PDAF(ポリジアルキルフルオレン)、PVK(ポリビニルカルバゾール)、ポリアセチレン誘導体であるPPA、PDPA、PAPA、ポリシラン系のシグマ共役系ポリマーであるPDBS、PDHS、PMP S、PBPS、ポリシロール、トリフェニルアミン系のポリマーであるTPDPES、TPDPEKなどがある。

【0050】

【化6】



【0051】高分子反応の特徴として、上記モノマーや金属錯体の結合方法は種々の結合が予想されるために、反応生成物の構造は上記記載に限定されない事は言うまでもない。同様に重合度についても条件によって変化し、分子量が数千程度のものから、数百万程度まで変化させる事も可能である。

【0052】しかし有機EL素子作成上、これらの発光層は基板上に成膜される事が必要になる。この時、分子量が余り小さいとスピンコートやインクジェットを用いた塗付時に濡れ性が悪かったり、塗付後に膜はがれが起き易いなどで好ましくない。一方100万を越え、塗付工程で用いる溶媒に溶けにくくなって析出したり、また溶液の粘性が大きくて塗付性能が悪くなったりするなどの弊害が生じる。

【0053】そこで一般的に好ましい分子量として、2

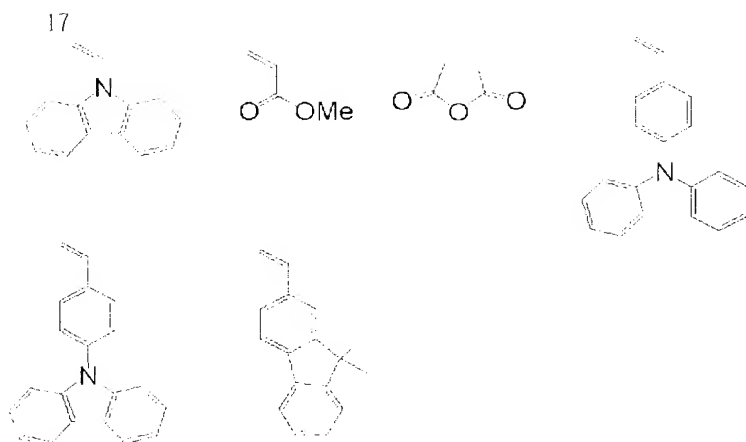
000から100万程度が使いやすい。

【0054】さらに好ましい範囲は、3000から20万程度の範囲である。

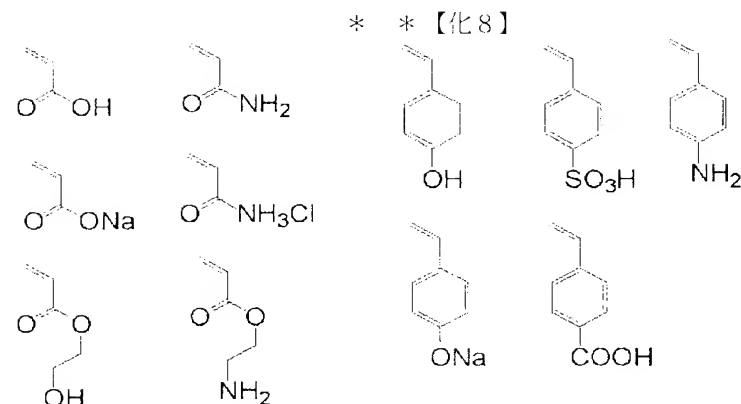
【0055】また、発光に関与する金属錯体と共重合するモノマーは重合性のあるモノマーであれば特に制限はないが例えば【化7】に示すようなビニルカルバゾールやメチルメタクリレートなどがある。また、水溶性のあるモノマーである、【化8】に示すようなアルコール、カルボン酸、スルホン酸、アミン、及びその塩のようなイオン性基を有するモノマーを1種類以上用いることによってポリマーに親水性が生じ、インクジェットなどを用いる際に簡便に用いることができる。

【0056】

【化7】



【0057】



【0058】ここに示す化学式の水素原子は $\text{CH}_3$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、アルキル基、アルケニル基等に置換されていても良くまた、これに限定されるものではない。

【0059】また本発明の高分子化合物に、他の高分子化合物を混合して用いる事も可能である。他の高分子化合物には、本発明化合物と類似の化合物や、またはPVK、PPVといったキャリア輸送能を持つ高分子化合物、もしくは成膜特性を向上するような高分子化合物が好ましい。

【0060】また、本発明による高分子化合物の特徴であるスペーサー部分R1について説明する。金属錯体部分を有するモノマーを重合させるとき、反応点となる反応基の大きさと金属錯体部分では、後者の方が圧倒的に大きい。よってそのスペーサー部分が余り短いと反応点が配位子によって隠されてしまうために重合しなくなり、反応収率が落ちる。反対に余り長すぎてもスペーサーとなるメチレン基が反応溶液中の分子運動により絡み合い、反応点の反応性が落ちてしまう。

【0061】よって反応基となる部位のスペーサーR1

は、配位子と共役しない基で、かつ適度な長さが必要とされる。これらの理由で、R1のメチレン基の長さは2から15程度が好ましく、さらに好ましくは2から10程度が好ましい。また、金属と配位する配位子は金属に配位するものであれば特に限定されない。

【0062】上記理由により、スペーサー部分R1を導入することで、金属錯体を有するモノマーを用いて、共重合反応により高分子化合物中に所定の金属錯体を、しかも所定のモル比で導入することが容易になった。

【0063】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。またここでは代表例を示したのみで、本発明はこれに限定されるものではない。

【0064】

【実施例】本発明では、主に金属錯体としてイリジウム(Ir)錯体を用いた。

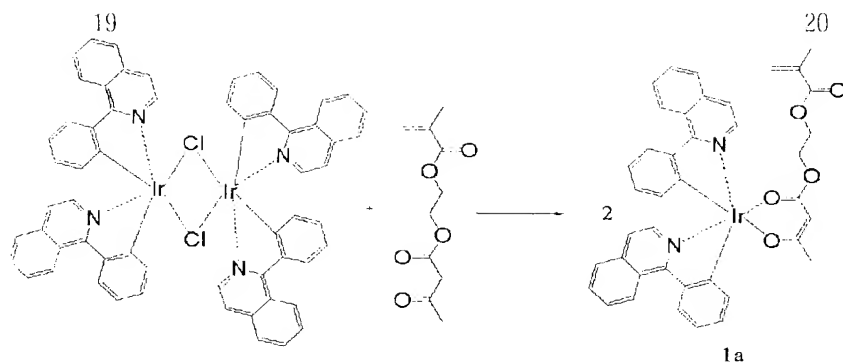
【0065】(実施例1)以下に示す方法で、本発明Irモノマー金属錯体化合物を得ることができる。

【0066】

【外10】

30

40



【0067】200mlの3つ口フラスコにエトキシエタノール60ml、テトラキス(1-フェニルイソキノリン-C<sup>2</sup>, N)(μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) 0.76 g (0.6 mmole)、東京化成社製アセトアセトキシエチルメタクリレート0.38 g (1.8mmole) 炭酸ナトリウム0.84 g、ベンゼン-1, 4-ジオール (ハイドロキノン) 0.0005gを入れ、窒素気流下室温で1時間攪拌し、その後4時間100度に加熱攪拌した。反応物を氷冷し、水50mlを加えた後に沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をエタノール30mlにて洗浄後、クロロホルムに溶解させ、不溶物を除去した後にクロロホルム/メタノールにて再\*

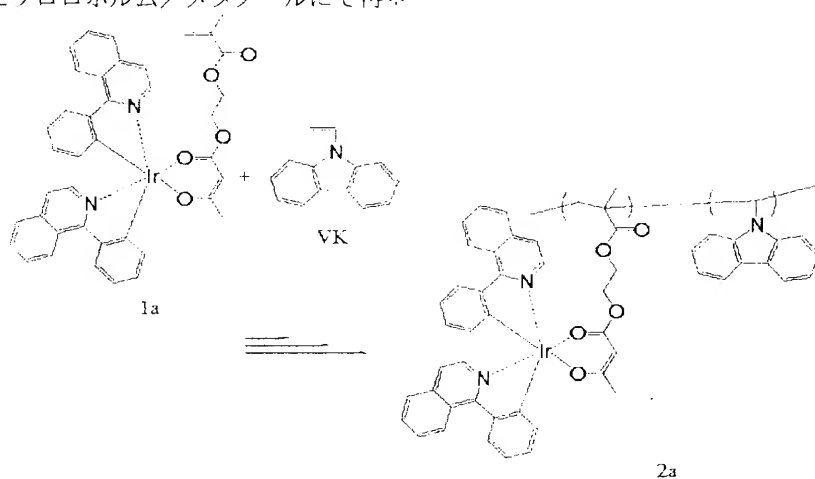
\*結晶し精製を行い、上記1aの赤色粉末0.55 g (収率54%)を得た。

【0068】質量分析装置であるMALDI-TOF MSによりこの化合物のM<sup>+</sup>である813を確認した。

【0069】またこの化合物をトルエンに溶かしてフォトルミネッセンスの測定を行った。日立製F-4500を用いて結果、得られた発光スペクトルは、λ<sub>max</sub> 625nmであった。

【0070】〈高分子重合反応〉

【外11】



【0071】重合管中にN、N'-ジメチルホルミルアミド2ml、上記1a 83mg(0.1mmole)、VK(ビニルカルバゾール)174mg(0.9mmole)、AIBN(2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.64mg(0.001mmole)を入れ、脱気封管後、60度、20時間加熱攪拌を行った。反応終了後、混合溶液をエーテル100ml中に再沈殿を三度行った後、得られた粉末を加熱減圧乾燥し、上記2aを0.2g (Mn=40,000 Mw/Mn=1.4(in THF、 polystyrene standard)を得た。また、1aとVKの導入率のモル比は<sup>1</sup>H-NMRによると1:2.9程度であった。

【0072】(実施例2) 実施例1において原料の1-フェニルイソキノリンに替えて、1-(4-オクチルフェニル)イソキノリンを用いてモノマーの合成を行った。収率50%、MALDI-TOF MSによりこの化合物のM<sup>+</sup>である1038を確認した。この化合物のトルエン溶液の発光

スペクトルのλ<sub>max</sub>は624nmであった。

【0073】重合も同様のモル比で重合を行い、高分子化合物(Mn=52,000 Mw/Mn=1.4(in THF、 polystyrene standard)を得た。

【0074】(実施例3) 実施例1において原料の1-フェニルイソキノリンに替えて、2-フェニルピリジンを用いてモノマーの合成を行った。収率60%、MALDI-TOF MSによりこの化合物のM<sup>+</sup>である714を確認した。

【0075】この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルのλ<sub>max</sub>は520nmであった。重合も同様のモル比で重合を行い、高分子化合物(Mn=39,000 Mw/Mn=1.3(in THF、 polystyrene standard)を得た。

【0076】(実施例4) 実施例1において原料の1-フェニルイソキノリンに替えて、2-(4-オクチルフェニル)ピリジンを用いてモノマーの合成を行った。収

率50%。MALDI-TOFMSによりこの化合物のM+である938を確認した。この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルの $\lambda_{max}$ は518nmであった。

【0077】高分子重合反応は同様のモル比で重合反応を行い、高分子化合物を得ることができる。

【0078】(実施例5) 実施例1において原料の1-フェニルイソキノリンに替えて、2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジンを用いてモノマーの合成を行った。収率60%。MALDI-TOFMSによりこの化合物のM+である814を確認した。この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルの $\lambda_{max}$ は470nmであった。重合も同様のモル比で重合を行い、高分子化合物(Mn=35,000 Mw/Mn=1.3(in THF, polystyrene standard))を得た。

【0079】(実施例6) 実施例1において原料の1-フェニルイソキノリンに替えて、2-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-ピリジンを用いてモノマーの合成を行った。収率40%。MALDI-TOFMSによりこの化合物のM+である946を確認した。この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルの $\lambda_{max}$ は550nmであった。重合も同様のモル比で重合を行い、高分子化合物(Mn=35,000 Mw/Mn=1.3(in THF, polystyrene standard))を得た。

【0080】(実施例7) 実施例1において原料の1-フェニルイソキノリンに替えて、2-ベンジルピリジンを用いて同様にモノマーの合成を行うことができる。

【0081】(実施例8) 実施例1において原料の1-フェニルイソキノリンに替えて、1-(4-フルオロフェニル)イソキノリンを用いてモノマーの合成を行うことができる。

【0082】(実施例9) 実施例1においてモノマー1aの1-フェニルイソキノリンに替えて、1-(4-オクチルフェニル)イソキノリンを用いたモノマーとモノマー1aの1-フェニルイソキノリン部分に2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジンを用いたモノマーを8:2のモル比で合計0.1mmoleになるように調整し、他は同様のモル比で重合を行い、高分子化合物(Mn=28,000 Mw/Mn=1.3(in THF, polystyrene standard))を得た。

【0083】(実施例10) 実施例1の「高分子重合反応」においてビニルカルバゾールの代わりにアクリル酸65mg(0.9mmole)を用いた以外は同様のモル比で重合を行い、高分子化合物(Mn=15,000 Mw/Mn=1.3(in THF, polystyrene standard))を得た。

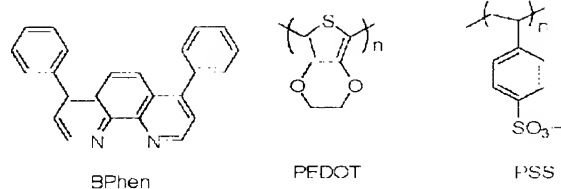
【0084】(実施例11) 上記実施例1で得た化合物を用いて、有機層がホール輸送層、発光層、電子輸送層の3層からなる単ビットの有機EL素子を作成し、素子特性を計測した。

【0085】この素子の概念図を図1に示す。透明基板11として無アルカリガラス基板を用い、この上に透明

電極12として100nm厚の酸化インジウム(ITO)をスパッタ法にて形成し、3mm幅のストライプ形状にパターンニングした。

【0086】

【外12】



【0087】この上にホール輸送層13として、上記構造で表されるPEDOTとPSSからなる混合物の1.3重量%水溶液(アルドリッチ社製 型番48309-5)をスピコート法にて膜厚30nm形成した。その上に発光層14として、実施例1の高分子化合物2aの1.0%クロロホルム溶液を多数回スピコートし、60℃のオープン中で60分乾燥して、膜厚30nmの発光層を得た。さらに電子輸送層15として、上記BPhenで表される化合物を、 $10^{-4}$ Paの真空度で抵抗加熱蒸着を行い、膜厚40nmの有機膜を得た。

【0088】この上に金属電極層の下引き層として、フッ化カリウムKFを5nm配置した。さらに金属電極16として、100nmの膜厚のアルミニウムAl膜を蒸着し、透明電極と直交するように3mm幅でパターンニングし、電極面積が9mm<sup>2</sup>の有機EL素子を形成した。

【0089】有機EL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパッカード社製の微小電流計4140Bで測定し、また発光輝度をトプコン社製BM7で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は良好な整流性を示した。

【0090】電圧1.5V印加時に、本EL素子からの発光が確認された。本実施例1においては、化合物1aに由来すると思われる、1-フェニルイソキノリン-Ir錯体に由来する最大発光波長を有する赤色発光を確認した。

【0091】(実施例12) 実施例11と同様の構成で上記実施例1の化合物の代わりに、上記実施例3の化合物を用いた結果、2-フェニルピリジン-Ir錯体に由来する最大発光波長を有する緑色発光を確認した。

【0092】(実施例13) 実施例11と同様の構成で上記実施例1の化合物の代わりに、上記実施例5の化合物を用いた結果、2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジン-Ir錯体に由来する最大発光波長を有する青色発光を確認した。

【0093】(実施例14) 実施例11と同様の構成で上記実施例1の化合物の代わりに、上記実施例5の化合物と上記実施例6の化合物を重量比9:1で混合した溶液を用いた結果、2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジン-Ir錯体、2-(9,9-ジメ

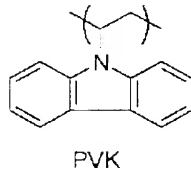
チル-9H-フルオレン-2-イル)-イソキノリン-1-ル 錯体に由来する最大発光波長を有する白色発光を確認した。

【0094】(実施例15) 実施例11と同様の構成で上記実施例1の化合物の代わりに、上記実施例9の化合物を用いた結果、1-(4-オクチルフェニル)イソキノリン-1-ル 錯体と2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジン-1-ル 錯体に由来する最大発光波長を有する発光を確認した。

【0095】(実施例15) 実施例10と同様の構成で上記実施例1の化合物にポリビニルカルバゾールを、重量比で1対1に混合したものを発光層として用い、有機EL素子を形成した結果、化合物1aに由来すると思われる、1-フェニルイソキノリン-1-ル 錯体に由来する最大発光波長を有する赤色発光を確認した。

【0096】

【外13】



【0097】発光が燐光であることを確認するために実施例9で用いた高分子化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液でフォトルミネッセンスを比較した。結果は、酸素置換した溶液はイリジウム錯体に由来する発光がほとんど見られなかったのに対し、窒素置換した溶液はイリジウム錯体に由来するフォトルミネッセンスが確認された。これらの結果より、本発明の高分子化合物は燐光発光性を有する高分子化合物であることを確認した。

【0098】また蛍光材料の発光寿命は一般に数n sec \*

\* ~数十n secであるのに対し、本発明の高分子化合物の燐光寿命は、いずれも100 n sec以上であった。

【0099】また、高分子化合物に発光波長の異なる発光材料をドーピングすることによって波長の広い発光素子にすることも可能である。

【0100】本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては白色照明装置やフルカラーの表示装置などが考えられる。

10 【0101】表示装置への応用では、XYマトリックス素子に加えて、薄膜トランジスタ(TFT)を備えたアクティブマトリクス方式パネルが有用である。またアクティブ素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、a-Si型TFT等でも応用することができる。

【0102】

20 【発明の効果】本発明の新規高分子-金属錯体を用いた燐光発光材料を発光層として、スピンコートやインクジェット方式を用いることで、簡便に、高い発光効率をもつ青から赤、もしくは白といった発光を有する有機EL素子を得ることができる。特に複数の金属錯体を単一の高分子化合物中に特定の割合で導入することが可能であり、白色発光を得たり、また特定の発光色に合わせることも可能になる。

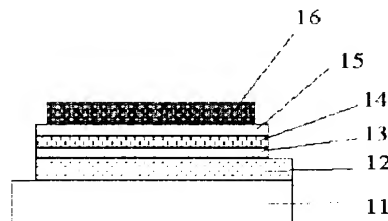
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の材料の評価に用いた発光素子の断面図を示す。

【符号の説明】

- 11 ガラス基板
- 12 陽極となる透明電極(ITO電極)
- 13 ホール輸送層
- 14 発光層
- 15 電子輸送層
- 16 陰極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 滝口 隆雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 坪山 明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 井川 悟史  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB12 DB03 FA01  
4J100 AB07P AB07Q AJ02Q AK32Q  
AL03Q AL08P AL08Q AL09Q  
AM15Q AQ26Q BA02P BA03Q  
BA12P BA15P BA16Q BA28P  
BA28Q BA29Q BA51P BA54P  
BA56Q BC43P BC43Q BC65Q  
BC69P BC83P CA01 CA04  
JA32